Über
Potentialmessungen bei der Glimmentladung in den Halogenen Chlor, Brom, Jod.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Wilhelm Matthies
aus Altona.

Tag der mündlichen Prüfung: 8. Januar 1906.

Erlangen.
K. b. Hof- und Universitätsbuchdruckerei von Junge & Sohn.
1906.

72

Meiner lieben Mutter

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41542702_0155

§ 1.

In den letzten Jahren sind umfangreiche Messungen über den Potentialgradienten, den Kathoden- und Anodenfall bei der Glimmentladung angestellt[1]) worden, doch beschränken sich dieselben fast ausschließlich auf Stickstoff. Nachdem nun in der neuesten Zeit ausführliche Bestimmungen des Anfangspotentials (A. P. nach Röntgen), des Minimalpotentials (M. P.)[2]), sowie des Funkenpotentials[3]) in homogenen Feldern an den Halogenen Chlor, Brom, Jod ausgeführt worden sind, mußten auch Potentialmessungen bei der Glimmentladung in den genannten Gasen resp. Dämpfen von Interesse sein. Diese Aufgabe wurde mir daher von Herrn Professor Dr. E. Wiedemann überwiesen, der ich mich mit um so größerem Interesse unterzogen habe, als ich bereits früher sehr eingehende Untersuchungen über die Glimmentladung in den Dämpfen der Quecksilberhaloidverbindungen $HgCl_2$, $HgBr_2$, HgJ_2 angestellt hatte[4]).

---

1) Über einschlägige Literatur vergl. J. Stark, „Die Elektrizität in Gasen“ und J. J. Thomson, „Conduction of Electricity through Gazes.“

2) E. Warburg, Verhandl. VII. Jahrg. Nr. 10, 1905 u. Ann. d. Phys. 18 p. 128, 1905.

3) F. Ritter, Ann. d. Phys. 14. p. 118, 1904.

4) W. Matthies, Ann. d. Phys. 17, p. 675, 1905; u. Verhandl. 13 p. 189, 1905.

§ 2.

Auf eine Ermittelung des Verlaufs von $\frac{\Delta V}{\Delta x}$ für jede Stelle der Strombahn mußte unter den gegebenen Verhältnissen verzichtet werden, da eine Verwendung beweglicher Sonden unter Barometerverschluß, wie sie unter anderen von Graham[1]) benutzt wurden, ausgeschlossen war. Es wurde vielmehr nur ein mittlerer Gradient an verschiedenen Stellen des Entladungsrohres mit Hilfe von festen Sonden bestimmt.

Die Messung der Potentialdifferenzen geschah mittels eines Quadrantelektrometers in sogenannter Nadelschaltung. Die Quadrantenpaare wurden durch eine kleine, isoliert aufgestellte Batterie von 40—80 Volt Spannung auf entgegengesetzt gleiches Potential geladen, während die Mitte dieser Batterie mit dem ebenfalls gut isolierten Elektrometergehäuse in leitender Verbindung stand. Die Prüfung auf genügende Isolation geschah nach den bekannten Methoden. Zur Messung der Potentialdifferenzen wurden die Sonden mit der an einem isolierten Platindraht hängenden und mit Schwefelsäuredämpfung versehenen Nadel bezw. dem Gehäuse verbunden. Die beobachteten Ausschläge sind direkt proportional den angelegten Potentialdifferenzen. Durch Veränderung der Hilfsladung der Quadranten konnte die Empfindlichkeit des Instruments innerhalb weiter Grenzen variiert werden, wie dies erforderlich war, da gleichzeitig Kathodenfälle und relativ kleine Gradienten gemessen werden mußten. Vor und nach jeder Messungsreihe wurde die Elektrometerkonstante bestimmt.

Als Stromquelle diente eine 1600zellige Akkumulatorenbatterie, die teils von Klingelfuß in Basel, teils von M. Bornhäuser in Ilmenau bezogen war. Ausnahmsweise kam auch

1) W. P. Graham, Wied. Ann. 64, p. 49, 1898.

eine selbsterregende Töplersche Influenzmaschine zur Verwendung, die im Maximum eine Stromstärke von $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ Ampère lieferte und von einem Wassermotor von A. Schmid aus Zürich angetrieben wurde. Sie war von Herrn Prof. Dr. E. Wiedemann aus Mitteln des Elizabeth-Thomson-Funds in Boston angeschafft worden. Die Stromstärke wurde mittels eines zwischen Kathode des Entladungsrohres und negativen Pol der Batterie geschalteten Hittorfschen Jodkadmiumwiderstandes reguliert und entweder mit einem Deprez-d'Arsouval-Galvanometer oder mit Milliampèremetern gemessen. Die Galvanometerkonstante wurde von Zeit zu Zeit nachgeprüft. Zur Beurteilung der Kontinuität der Entladung diente ein Drehspiegel und ein empfindliches Telephon mit gut isolierter Induktionsspule. Bei allen Versuchen war die Anode des Entladungsrohres durch eine Verbindung mit der Wasserleitung geerdet.

§ 3.

Versuchsanordnung.

a) Für Chlor und Brom.

Die Versuchsanordnung war bei Chlor und Brom einerseits und Jod andererseits eine wesentlich verschiedene; deshalb müssen dieselben gesondert besprochen werden.

Brom besitzt bei Zimmertemperatur bereits einen Dampfdruck von etwa 150 mm Hg nach Ramsay und Young[1]); beschickt man daher das Entladungsrohr nach der von Goldstein[2]) angegebenen Methode, indem man Brom in dünnwandigen Glaskügelchen einschmilzt und dieselben im evakuierten, von der Luftpumpe abgeschmolzenen Entladungsrohr durch irgendwelche Manipulation zersprengt,

1) W. Ramsay u. S. Young Journ. Chem. Soc. 49, p. 453, 1886.

2) E Goldstein, Sitzungsberichte d. phys. Gesellsch. zu Berlin 1886; Beibl. 14, p. 616, 1890.

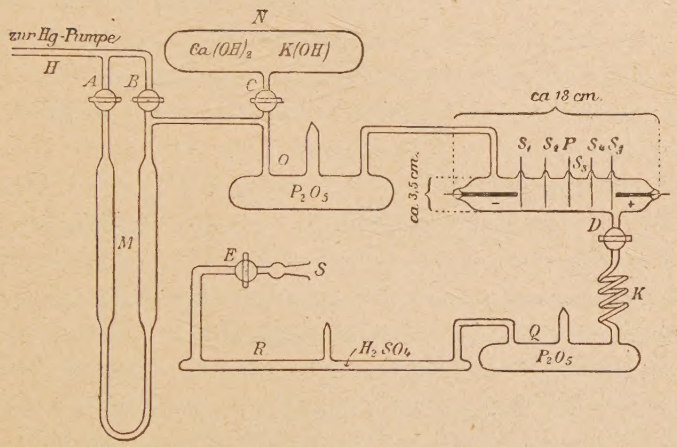
so muß man, um einen für das Zustandekommen einer Glimmentladung genügend tiefen Dampfdruck zu erhalten, ein mit dem Rohr verbundenes Ansatzrohr in eine Kältemischung von ca. — 80° bringen, wie man sie etwa durch eine Mischung von fester Kohlensäure mit Äther erhält. Solange nun im Rohre noch flüssiges oder dampfförmiges Brom unter höherem Druck vorhanden ist, destilliert dasselbe nach dem abgekühlten Ansatzrohr und zwar so lange, bis an allen Stellen der gleiche, durch die Temperatur der Kältemischung bedingte tiefe Druck herrscht. Dieser Methode bediente sich unter anderen A. Kalähne anläßlich seiner spektralanalytischen Untersuchung des Bromdampfes[1]) in Geißlerschen Röhren.

Da ich nun Potentialmessungen im Glimmstrom bei verschiedenen Drucken anstellen wollte, hätte ich Kältemischungen von verschiedener Temperatur anwenden müssen. Erstens ist es außerordentlich schwer, in den in Betracht kommenden Intervallen wirklich konstante Temperaturen zu erhalten, zweitens sind aber die Dampfdrucke nur bis zu einer Temperatur von — 16,65° bekannt[2]); ich habe daher von dieser einfachen Methode absehen müssen. Das Entladungsrohr wurde vielmehr mit ungesättigtem Bromdampf gefüllt, dessen Druck direkt bestimmt wurde; die Versuchsanordnung, die für Chlor und Brom nahezu die gleiche ist, gibt Figur 1 in schematischer Darstellung wieder. Dieselbe wurde zum Teil mit verschiedenen Veränderungen der von F. Ritter[3]) benutzten nachgebildet. Das Entladungsrohr *P* hatte dieselbe Form wie die bei der Untersuchung über die Glimmentladung in den Quecksilberhaloidverbindungen benutzten Röhren. Es ent-

1) A. Kalähne, Wied. Ann. 65, p. 825, 1898.
2) Ramsay u. S. Young l. c.
3) F. Ritter l. c.

hielt wiederum fünf dünne Platinsonden und zwei 0,2 cm dicke, 5 bezw. 2,5 cm lange, zylindrische, dem Rohr konaxial gerichtete Platindrahtelektroden, von denen die längere stets als Kathode diente. Sonden und Elektroden standen durch angelötete Kupferdrähte in leitender Verbindung mit den gläsernen Quecksilbernäpfchen eines Paraffinblockes. Durch diese Einrichtung konnte ein schneller und sicherer Kontakt der auf ihr Potential zu messenden Teile mit dem Elektrometer hergestellt werden.

Fig. 1.



O und *Q* (Fig. 1) sind mit chemisch reinem Phosphorpentoxyd gefüllte Trockengefäße, *R* ist ein dem gleichen Zweck dienendes, etwa 75 cm langes, mit reiner, ausgekochter Schwefelsäure nahezu ganz angefülltes Rohr, das mittels einer bei *K* angebrachten, gut federnden feinen Kapillare geneigt oder horizontal gestellt werden konnte; *N* ist endlich ein mit kleinen Stücken von Kalium- und Calciumhydroxyd gefülltes Absorptionsgefäß.

Die Druckmessung geschah mit einem Schwefelsäuremanometer *M*; die bei diesem, sowie in der Trockenröhre verwendete

Schwefelsäure war als chemisch rein bezogen und wie schon bemerkt durch mehrstündiges Auskochen von absorbierten Gasen befreit. Ihr spezifisches Gewicht betrug 1,839, was einer Konzentration von etwa 99 Gewichtsprozenten entspricht[1]). Die Niveaudifferenz der rückseitig passend durch eine Glühlampe beleuchteten Flüssigkeitssäulen in den beiden ca. 2 cm weiten Schenkeln wurde an zwei von Zeiß bezogenen, in halbe Millimeter geteilten, an den Manometerröhren befestigten Glasskalen unter Benutzung eines „kurzsichtigen Fernrohres" abgelesen. Da $^1/_3$ Teilstrich der Skala, also $^1/_6$ mm ohne Schwierigkeit genau geschätzt werden konnte, so ließ sich der Druck demnach bis auf 0,04 mm Hg genau berechnen, was für den vorliegenden Zweck vollkommen genügte, da Messungen unter 0,1 mm im allgemeinen nicht ausgeführt wurden.

Bei der Herrichtung der Entladungsröhren zum Versuch wurden zunächst sämtliche Hähne bis auf denjengen bei *E* geöffnet und das ganze Rohrsystem mittels einer bei *H* angeschmolzenen, automatisch arbeitenden Sprengelschen Quecksilberluftpumpe und nach Möglichkeit unter gleichzeitigem starken Erwärmen aller Glaswände bis auf den Dampfdruck des Quecksilbers ausgepumpt. Einerseits, um nach der Füllung ein durch zufällige Undichtigkeit des Hahnes bei *B* hervorgerufenes Eindringen von Chlor oder Brom in die Pumpe auszuschließen, andererseits aber, um die Quecksilberdämpfe so weit als möglich vom Entladungsrohr abzuhalten, war zwischen Pumpe und Apparat bei *H* ein langes Rohr mit einer Füllung von unechtem Goldblatt eingeschaltet. Durch Hindurchschicken von Entladungen in wechselnder Richtung durch das Entladungsrohr, bei gleichzeitigem mehrstündigen Erwärmen des letzteren wurden die Elektroden

1) Vergl. Physikalisch-chemische Tabellen von Landolt-Börnstein p. 197.

von okkludierten Gasen und oberflächlichen Verunreinigungen gesäubert. Um den an den Glasränden haftenden, von der Phosphorsäure, dem Kalium- und Calciumhydroxyd, sowie den von der Schwefelsäure absorbierten Gasen Zeit zu geben, sich loszulösen resp. frei zu werden, wurde der Apparat nach jedesmaligem Zusammenbau 1—2 Tage im evakuierten Zustande sich überlassen. Vor allem gab die Schwefelsäure, obgleich sie, wie eingangs erwähnt, sorgfältig ausgekocht war, im hohen Vakuum noch beträchtliche Gasmengen ab. Erst nachdem an dem mit der Pumpe in Verbindung stehenden Mc. Leodschen Manometer Konstanz des Druckes zu konstatieren war und das System wieder vollkommen, d. h. bis auf den Dampfdruck des Quecksilbers, ausgepumpt war, wurden die Hähne bei *A*, *B*, *C* und *D* verschlossen und das vorher horizontal stehende Trockenrohr *R* soweit geneigt, daß das bei *S* eingelassene Gas die Schwefelsäure langsam durchstreichen mußte. In *Q* blieb das Gas eine Zeit lang über der Phosphorsäure stehen, die die letzten Spuren von Wasserdampf absorbierte; durch die Kapillare *K* und den Hahn *D* trat endlich das getrocknete Gas langsam in das Entladungsrohr. Durch passend gewähltes Öffnen und Schließen der Hähne bei *C* und *D* läßt sich jeder beliebige Druck im Rohr herstellen, soweit er für die Ausbildung einer Glimmentladung in Betracht kommt.

Das Chlor wurde auf zwei gänzlich verschiedenen Wegen dargestellt, entweder elektrolytisch aus verdünnter Lösung von HCl oder NaCl, oder aber auch durch Erhitzen von Goldchlorid[1]), das als chemisch rein von C. F. Kahlbaum in zugeschmolzenen Röhrchen bezogen worden war. Im ersteren Falle war die selbstverständlich nur Glasteile enthaltende Zersetzungszelle, im zweiten Falle der mit Gold-

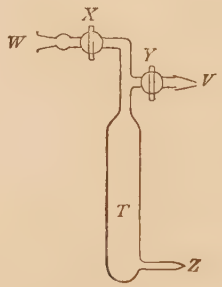
1) Vergl. M. W. Travers, Experimentelle Untersuchungen von Gasen, p. 47.

chlorid gefüllte Ballon durch einen Schliff bei *S* mit dem Apparat verbunden.

Wurde letztere Darstellungsweise benutzt, so wurde natürlich der das $AuCl_3$ enthaltende Ballon zunächst völlig mit ausgepumpt. Wie Vorversuche ergeben hatten, mußte das Kahlbaumsche Präparat, bevor es zu den vorliegenden Versuchen geeignet war, von absorbierten Gasen und einem geringen Wassergehalt befreit werden, was gesondert durch vorsichtiges, mehrfach wiederholtes Sublimieren der Substanz im Vakuum in befriedigender Weise erreicht wurde.

Die Einführung ungesättigten, reinen Bromdampfes in den Apparat erfolgte mit Hilfe der in Figur 2 gezeichneten einfachen Vorrichtung.

Fig. 2.



Bei *V* war der Kolben *T* durch einen Schliff mit dem Apparat in *S* (Fig. 1) verbunden; der Hahn bei *Y* wurde verschlossen, durch den Ansatz *Z* flüssiges, ebenfalls von Kahlbaum herrührendes Brom eingeführt und darauf *Z* selbst abgeschmolzen. Eine bei *W* mittels Schliffes angeschlossene Körtingsche Wasserstrahlpumpe sog zunächst das Gemisch von Luft und Bromdampf durch den bei *X* geöffneten Hahn fort: bei der außerordentlich lebhaften Verdampfung des Broms — schon nach wenigen Minuten überzog sich der untere Teil von *T* mit einer dicken Reifschicht, — war anzunehmen,

daß nach nicht allzu langer Zeit bereits sämtliche Luft mit fortgesogen worden war und man eine reine Bromatmosphäre erhielt. Um etwaige, im Ansatz bei *Y* zurückgebliebene Luftreste zu entfernen, wurde der Apparat einige Stunden stehen gelassen, so daß eine völlige Mischung durch Diffusion stattfinden mußte und darauf von neuem auf einige Minuten durch *X* Bromdampf fortgepumpt. Da letztere Maßnahme einige 5—6mal wiederholt wurde, konnte mit großer Wahrscheinlichkeit angenommen werden, daß schließlich sicher eine reine Bromatmosphäre in *T* vorhanden war.

b) Für Jod.

Da die Dampfspannung von Jod bei Zimmertemperatur nur einige hundertstel Millimeter Hg beträgt, so mußten die in nachfolgender Weise mit Jod gefüllten Röhren erhitzt werden, um so die gewünschte Dampfdichte zu erzeugen. Hierzu wurde der in der früheren, eingangs erwähnten Arbeit genau von mir beschriebene elektrische Ofen benutzt. Die Temperatur der Entladungsröhren wurde stets mit Hilfe eines empfindlichen Eisen-Konstantan-Thermoelementes gemessen, das mit einem Normalthermometer aus der physikalisch technischen Reichsanstalt verglichen worden war. Da Heizbäder von verhältnismäßig tiefer Temperatur benötigt wurden und eine ziemlich hohe Konstanz der Temperatur derselben und der hierdurch bedingten Dampfdichte für Potentialmessungen unerläßliches Erfordernis ist, so mußte besondere Sorgfalt darauf verwandt werden, daß sowohl Zimmertemperatur als vor allem auch Heizstrom wesentliche Schwankungen nicht zeigten. Ersteres war im Winter in meinem, im Parterre des Erlanger Instituts nach N.W. gelegenen Arbeitszimmer verhältnismäßig leicht dadurch zu erreichen, daß das Zimmer nicht geheizt wurde. Das am Tage unausbleibliche Schwanken der Spannung des Institutsstromes

umging ich dadurch, daß ich nur Messungen in den Abendstunden ausführte, in welchen im Institut nicht gearbeitet wurde.

Im übrigen wurden Messungen immer erst dann gemacht, wenn die Temperatur des Entladungsrohres soweit konstant war, daß sie sich im Maximum um $^1/_2{}^0$ während der für eine Messungsreihe nötigen Zeit änderte.

Die mit einem U-förmigen Ansatzrohr versehenen Entladungsröhren hatten die gleiche Gestalt und Einrichtung wie in Figur 1; nachdem dieselben in bekannter Weise sorgfältig gereinigt worden waren, und das U-Rohr verschlossen war, wurden sie an die Sprengelpumpe angeschmolzen und in einem Heizkasten einige Stunden auf 350^0—370^0 erhitzt und gleichzeitig vollkommen luftleer gemacht. Daß die Elektroden in der vorher beschriebenen Weise gereinigt wurden, bedarf wohl kaum der Erwähnung. Nachdem trockener, staubfreier Stickstoff in den Apparat gelassen war, wurde der Heizkasten entfernt, in das geöffnete U-Rohr eine genügende Menge von dem im Schwefelsäureexsikkator aufbewahrten, vorher im Vakuum gesondert durch mehrfaches Sublimieren gereinigten Jod eingeführt, das U-Rohr wieder zugeschmolzen und in eine Kältemischung von fester Kohlensäure und Äther gebracht. Darauf wurde bis auf den Dampfdruck des Quecksilbers evakuiert, das Jod in das Entladungsrohr hineinsublimiert und schließlich sowohl U-Rohr als auch Entladungsrohr abgeschmolzen.

Ein zwischen letzterem und der Pumpe eingeschaltetes Rohr mit unechtem Goldblatt verhinderte den Hinübertritt von Joddampf in die Hg-Pumpe; daß jenes umgekehrt nicht die Quecksilberdämpfe vollkommen vom Entladungsraum abzuhalten vermochte, zeigte die spurenweise Bildung von Quecksilberjodid, was jedoch bei den vorliegenden Versuchen nicht schadete, da der Dampfdruck der Verbindung bei den zur

Verwendung kommenden Temperaturen noch außerordentlich tief ist (unter $^1/_{1000}$ mm Hg). Wurde die zuerst von Cornu angegebene Methode zur Abhaltung von Hg-Dämpfen durch weiteres Vorschalten eines Rohres mit Kupfer-Schwefel-Kupferfüllung benutzt, so war die Bildung von HgJ_2 so schwach, daß letzteres mit Sicherheit nicht mehr nachweisbar war[1]).

§ 4.

Allgemeines über die Glimmentladung in den Halogenen.

Die Glimmentladung in den Halogenen Chlor, Brom, Jod gehorcht im wesentlichen denselben Gesetzen wie diejenige in Stickstoff und diejenigen in den Dämpfen der Quecksilberhaloidverbindungen. Alle drei zeigen die typischen Entladungserscheinungen: die leuchtende Anodenschicht, die positive Lichtsäule, den Faradayschen dunklen Trennungsraum, das negative Glimmlicht, den dunklen Hittorfschen Kathodenraum und gelegentlich die schwachleuchtende erste Kathodenschicht. Eine Schichtung des positiven Lichtes tritt ebenso wie bei den Quecksilberhaloidverbindungen, zwar relativ

1) Vergl. W. Matthies l. c. p. 679. (Es sei mir erlaubt, an dieser Stelle auf eine andere dem gleichen Zweck dienende, von mir mehrfach mit Erfolg benutzte einfache Methode hinzuweisen, mit deren Hilfe man eine wirklich vollkommene Fernhaltung von Hg-Dämpfen, erreichen kann, wie dies vor allem bei spektralanalytischen Untersuchungen an Entladungsröhren bei tiefen Gasdrucken erwünscht ist. Man schaltet zwischen Pumpe und Entladungsraum ein U-Röhrensystem ein, das abwechselnde Füllung von unechtem Goldblatt — reinem Jod — unechtem Goldblatt u. s. f. enthält; für die meisten Fälle reicht ein Füllungssatz der beschriebenen Art aus. Das Jod wird durch eine Kältemischung je nach dem verlangten Vukuum auf O bis —20° abgekühlt. Nähere Angaben hierüber folgen an anderer Stelle.)

selten auf, wurde jedoch bei allen drei deutlich beobachtet. Warum Herr A. Kalähne[1]) letzteres bei seinen Versuchen nicht hat konstatieren können, vermag ich nicht anzugeben, umso weniger, als die Dimensionen der von ihm und mir benutzten Entladungsröhren nicht erheblich von einander abweichen.

Der Faradaysche dunkle Raum ist wesentlich kleiner als im Stickstoff, während die übrigen Gebilde entsprechende Dimensionen zeigen. Abgesehen von sehr tiefen Drucken und kleinen Stromstärken war es verhältnismäßig leicht, vollkommen kontinuierliche Entladungen zu bekommen.

a) Chlor.

Im Chlor zeigt das positive Licht bei tiefen Drucken eine fahle weiß-grüne, bei höheren Drucken dagegen eine intensiv grüne Lumineszenz. Das Spektrum des positiven Lichts ist das bekannte Bandenspektrum mit den charakteristischen Linien. Besonders erwähnt sei die außergewöhnlich starke Fluoreszenz des Glases bei tiefen Drucken, sowie das starke Nachleuchten des Glases im Chlor, das fast immer beobachtet werden konnte. Die Bedingungen für das Auftreten derselben scheinen jedoch komplizierter Natur zu sein und von nicht kontrollierbaren Zufälligkeiten abzuhängen. In einigen Fällen blieb das Nachleuchten nämlich vollständig aus, ohne daß bemerkbare Veränderungen in den äußeren Bedingungen eingetreten wären. Kathode und Anode blieben vollkommen blank und wurden äußerlich sichtbar an keiner Stelle, selbst nach mehrtägigem Gebrauch angegriffen; dagegen trat eine lebhafte Reaktion zwischen dem zerstäubten Platin der Elektroden und dem Chlor an den Glaswänden ein. Die chemische Untersuchung des Beschlages zeigte, daß sich vorwiegend $PtCl_4$ gebildet hatte. Da ziemlich große Gasräume mit dem Entladungsrohr in Verbindung standen,

1) A. Kalähne l. c., p. 825.

so hatte die durch letztere Reaktion bedingte Verarmung an Chlor, ebenso wie die schwache Absorption durch die Schwefelsäure des Manometers während der Dauer einer Messungsreihe keinen erheblichen Einfluß auf den Druck, wie in dieser Richtung hin angestellte besondere Versuche ergaben.

b) Brom.

Bei tiefen Drucken zeigt das positive Licht im Bromdampf eine ausgesprochen rötliche, bei höheren Drucken eine rötlich-violette Elektrolumineszenz, die ein dem Absorptionsspektrum entsprechendes Bandenspektrum aufweist. Was beim Chlor über Fluoreszenz und Nachleuchten des Glases gesagt wurde, gilt wörtlich auch für Brom. Der ebenfalls an den Glaswänden sich bildende Niederschlag wurde als Platinbromid $PtBr_4$ nachgewiesen; auch hier wurden die Elektroden in keiner Weise vom Halogen angegriffen. Während beim Chlor das Kathodolumineszenzlicht ungefähr die gleiche Färbung wie das positive Licht aufweist, ist jenes beim Brom von fahler, schwach grünlich-gelber Färbung. Wegen der geringen Intensität, sowie der teilweisen Überdeckung desselben durch das Licht der positiven Säule konnte dasselbe nicht näher untersucht werden.

c) Jod.

Bei tiefen Drucken, unter etwa $^1/_{10}$ mm Hg, zeigt der Joddampf eine prachtvoll orangegelbe Kathodolumineszenz, die mit der von E. Lommel[1]) zuerst nachgewiesenen Fluoreszenz identisch zu sein scheint. Erstere wird am schönsten und intensivsten bei Anwendung einer Hohlkathode erhalten, letztere bekanntlich dadurch, daß man durch Sammellinsen konzentriertes Sonnen- oder Bogenlicht auf eine mit nicht zu dichtem Joddampf gefüllte Glaskugel fallen läßt; die katakaustische Fläche zeigt dann jene orangegelbe Färbung.

1) E. Lommel, Wied. Ann. 19, p. 391, 1883.

Das Kathodolumineszenzlicht hat ein vom Rot bis zum Grün reichendes kontinuierliches Spektrum. Die Stromstärken dürfen nicht zu groß sein, da sonst das sehr intensive, pfirsichblütfarbene positive Licht jenes teilweise oder ganz überdeckt. Das Spektrum des letzteren erwies sich als das von Goldstein, H. Ebert und anderen bereits gefundene Bandenspektrum [1]). An den Wänden des Entladungsrohres bildete sich ein tiefbrauner Beschlag von Platinjodid PtJ_4, während die Elektroden auch hier nicht vom Halogen angegriffen wurden.

Über die Reinheit der Röhrenfüllung nach längerer Benutzung des Rohres im elektrischen Ofen vergewisserte ich mich, indem ich ein Ausatzrohr von jenem in eine Kältemischung brachte und dadurch im Entladungsraum einen sehr tiefen Dampfdruck des Jods herstellte. Hatte das Rohr immer noch eine reine Jodatmosphäre, so mußten in diesem Fall kaum noch Entladungen wegen des außerordentlich hohen Kathodenfalls hindurchgehen. Bei den auf das sorgfältigste hergestellten Röhren zeigte sich in der Tat, daß sich während des Gebrauches bemerkenswerte Gasmengen von den Glaswänden etc. nicht loslösten: denn es gelang nach Anlegung von Potentialdifferenzen von über 100 000 Volt kaum Entladungen hervorzurufen. — Fluoreszenz sowie Nachleuchten des Glases unter Einwirkung der elektrischen Entladung wurde seltsamerweise beim Jod im Gegensatz zum Chlor und Brom wenig oder garnicht beobachtet.

§ 5.

Quantitative Potentialmessungen.

In den nachfolgenden Paragraphen sind die Ergebnisse der Potentialmessungen tabellarisch und graphisch zusammengestellt.

1) Genaueres über die Spectren des Jods findet sich bei H. Koenen, Wied. Ann. 65, p. 257, 1898.

In den Tabellen bedeutet V_k stets die zwischen Kathode und Sonde S_1 (s. Figur 1), V_A die zwischen Anode und Sonde S_5 gemessene Potentialdifferenz, so daß jene also in Annäherung der Kathoden — diese der Anodenfall ist. Die Abstände der Sonden S, bez. S_5 von den Elektroden sind mit a, bez. a_6 bezeichnet, ebenso die Abstände der Sonden von einander mit a_2 bis a_5; i bedeutet die in Milliampère gemessene Stromstärke, $\Delta V/\Delta x$ den mittleren Potentialgradienten zwischen den Sonden in Volt per Zentimeter, t die Temperatur des Entladungsrohres und p den Druck in Millimetern Hg von 0^0. Die Dampfdrucke für Jod wurden aus den Tabellen von K. Stelzner[1]) und G. Niederschulte[2]) entnommen, deren Werte gut mit denjenigen anderer Beobachter wie Arctowski[3]) sowie Ramsay und Young[4]) übereinstimmen.

Für die liebenswürdige Übersendung der Resultate der im Grazer Institut in der letzten Zeit angestellten Dampfdruckbestimmung des Jods möchte ich an dieser Stelle Herrn Hofrat Professor Dr. Pfaundler den verbindlichsten Dank abstatten. Die mitgeteilten Zahlen zeigten relativ gute Übereinstimmung mit den Niederschulteschen.

Die für Stickstoff von G. C. Schmidt[5]) nachgewiesene Unabhängigkeit des Gradienten auf der positven Säule und des Kathodenfalles von der Temperatur wurde auch für die Halogene angenommen, ebenso wie dies bei den Haloidverbindungen des Quecksilbers geschehen ist.

---

1) K. Stelzner, Erlanger Inaug.-Dissertation 1901; Verhandl. 7, p. 159, 1905.

2) G. Niederschulte, Erlanger Inaug.-Dissertation 1903; Verhandl. 7, p. 159, 1905.

3) H. Arctowski, Zeitschr. f. anorgan. Chemie 12, p. 427, 1896.

4) W. Rumsay u. S. Young l. c.

5) G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. 1, p. 625, 1900.

Verlauf des Gradienten und seine Abhängigkeit vom Druck.

Die folgenden Tabellen I—V enthalten die Kathoden- und Anodenfälle, sowie die Potentialgradienten längs der Strombahn für verschiedene Drucke bei konstanter Stromstärke. Bei allen Messungen war das positive Licht ungeschichtet und die Entladung kontinuierlich, wie das in den Stromkreis eingeschaltete sehr empfindliche Telephon anzeigte. Da das positive Licht sich bis dicht vor die Kathode erstreckte[1]), so daß die Sonden S_2 bis S_5 stets in diesem Teil der Strombahn enthalten waren, so sind die zwischen ihnen gemessenen Gradienten solche auf der positiven, ungeschichteten Säule. Die Kathodenfälle waren in den meisten Fällen nicht normal; ihre Bestimmung wurde daher gesondert geführt.

Tabelle I.

Cl_2 dargestellt aus NaCl. $i = 0{,}25$.

a) Chlor.

p	V_k	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$ zwischen				V_A
	$a_1 = 0{,}3$	$S_1 - S_2$ $a_2 = 1{,}85$	$S_2 - S_3$ $a_3 = 2{,}1$	$S_3 - S_4$ $a_4 = 2{,}15$	$S_4 - S_5$ $a_5 = 2{,}0$	$a_6 = 0{,}2$
0,15	429,5	29,7	30,8	31,4	28,8	132,2
0,27	323,3	33,5	33,0	33,6	32,8	184,1
0,63	294,8	40,9	48,4	50,4	53,8	213,8
0,80	299,5	46,5	56,1	67,2	69,6	230,3
1,28	299,5	64,6	94,3	107,8	113,5	249,1
1,74	304,2	70,7	111,6	136,1	150,9	251,9
2,48	305,6	121,5	168,3	188,2	202,4	326,6

1) Vergl. Bemerkung p. 13 über den Faradayschen Raum.

Tabelle II.

Cl_2 dargestellt aus $AuCl_3$. i=0,25.

p	V_k a_1=0,3	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$ zwischen S_1 S_2 a_2=1,85	S_2—S_3 a_3=2,1	S_3 - S_4 a_4=2,15	S_4—S_5 a_5=2,0	V_A a_6=0,2
0,80	315,9	40,1	53,5	64,0	66,2	187,2
1,20	310,0	63,3	89,7	103,4	108,7	224,6
1,47	310,0	66,7	103,6	125,3	146,2	224,6
1,87	305,3	72,5	114,0	144,6	160,9	229,3
2,60	310,4	137,1	165,0	133,2?	267,9?	327,6
2,95	311,6	199,3	202,4	103,8?	296,0?	351,0

b) Brom.

Tabelle III.

i=0,25.

p	V_k a_1—0,3	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$ zwischen S_1—S_2 a_2=1,85	S_2—S_3 a_3=2,1	S_3—S_4 a_4=2,15	S_4—S_5 a_5=2,0	V_A a_6=0,2
0,35	362,1	47,5	43.0	45,4	43,4	124,0
0,537	350,9	50,0	47,2	55,0	56,1	128,9
0,675	329,8	64,5	65,0	68,5	69,6	228,1
0,886	335,5	74,7	84,5	95,6	97,6	201,3
0,945	334,3	76,4	92,1	97,5	106,3	224,5
1,15	327,0	76,5	106,0	118,5	132,4	236,7
1,44	332,3	81,2	132,7	153,9	148,0	264,1
1,88	331,1	99,5	145,4	187,8	168,3	276,2
2,70	327,3	120,0	161,5	231,7	205,1	287,7

c) Jod.

Tabelle IV.

i = 0,083.

p	V_k	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$ zwischen				V_A	t
	$a_1=0,2$	S_1-S_2 $a_2=1,85$	S_2-S_3 $a_3=2,2$	S_3-S_4 $a_4=2,1$	S_4-S_5 $a_5=1,85$	$a_6=0,25$	
0,32	393,6	23,0	27,2	25,9	28,3	159,9	23,0
0,96	377,2	54,0	77,6	80,3	82,9	180,4	36,7
1,40	377,2	60,5	109,7	120,5	122,1	178,2	42,5
1,80	379,3	75,0	132,0	143,7	152,2	173,2	46,2
2,60	382,2	104,5	173,4	184,2	199,8	168,1	51,4
3,76	384,4	166,0	227,8	195,0	255,3	211,1	57,2

Tabelle V.

i = 1,0.

p	V_k	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$ zwischen				V_A	t
		S_1-S_2	S_2-S_3	S_3-S_4	S_5-S_6		
0,25	719,5	22,5	23,2	25,4	23,8	116,8	20,8
0,56	620,1	39,5	40,0	42,6	43,3	133,2	29,5
1,06	546,2	56,5	59,0	63,7	66,6	66,6	38,3
1,60	501,3	71,0	74,4	72,0	86,5	84,0	44,4
3,60	442,8	111,5	125,5	138,6	140,0	117,8	56,5

Aus den Tabellen ergibt sich, daß der Potentialgradient in den Halogenen auf der ganzen Strombahn sehr hoch ist, genau so wie ihm in den Quecksilberhaloidverbindungen relativ hohe Werte zukommen. Wie in Luft und Stickstoff nimmt sein Wert erheblich zu von der Kathode zur Anode.

Die aufgeführten Zahlen sind mittlere Werte der bei verschiedenen Messungen erhaltenen Resultate. Die Übereinstimmung der zu verschiedenen Zeiten und bei erneuter Füllung für Potentialgradienten und Kathodenfälle erhaltenen

Werte war im allgemeinen eine gute, während die Zahlen für die Anodenfälle meistens größere Abweichungen von einander aufwiesen.

Bei konstanter Stromstärke und Dichte ist der Potentialgradient zeitlich an den verschiedenen Stellen der Strombahn konstant, doch wurden gelegentlich Ausnahmen von dieser Gesetzmäßigkeit gefunden, für die ich keine Erklärung zu geben vermag. Ohne daß sich irgend etwas an den äußeren Bedingungen der Entladung weder dem Aussehen nach, noch in Bezug auf Dichte und Stromstärke geändert hätte, trat plötzlich eine Veränderung in der Verteilung des Spannungsabfalles auf; beispielsweise verschob sich die Lage des Maximums des Potentialgradienten, worauf gewisse in den Tabellen sich zeigende Unregelmäßigkeiten jedenfalls zurückzuführen sein dürften. Diese Erscheinung ist übrigens auch verschiedentlich im Stickstoff beobachtet worden, so unter anderen von W. P. Graham[1]).

Ist $\frac{\Delta V}{\Delta x}$, in der Grenze $\frac{dV}{dx}$, die an einer Stelle wirksame elektrische Kraft, so gibt der Ausdruck $\frac{d^2V}{dx^2} = -4\pi\varrho$ ein Maß für die an jener Stelle vorhandene Dichte der freien Elektrizität.

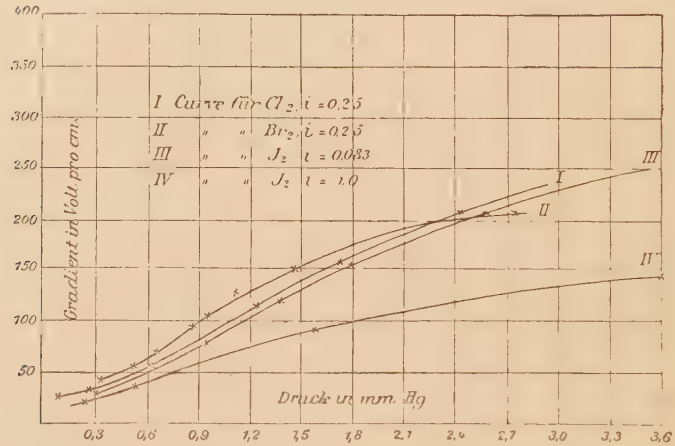
Da nun der Gradient, wie die Tabellen zeigen, längs der Strombahn auch auf der ungeschichteten positiven Säule in den Halogen nicht konstant ist, sondern stark variiert und demnach $\frac{d^2V}{dx^2}$ einen endlichen Wert besitzt, so folgt, daß die Dichte der freien Elektrizität hier beträchtliche Größe hat[2]). Im Stickstoff wird bekanntlich auf der angeschichteten

1) W. P. Graham, Wied. Ann. 64, p. 49, 1898.

2) Vergl. E. Wiedemann und G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. 66, p. 324, 1898.

positiven Säule der Gradient als nahezu konstant angesehen[1]).

Für die Änderung des Potentialgradienten auf der ungeschichteten, positiven Säule mit dem Druck ergibt sich aus den Tabellen, daß dieselbe eine ziemlich große ist; den Charakter der Abhängigkeit zeigt Figur 3 in graphischer Darstellung.



Der Typus der Kurven unter einander ist der gleiche und zwar der nämliche wie bei den Quecksilberhaloidverbindungen, wie ein Vergleich mit den entsprechenden Kurven zeigt[2]). Das Verhältnis von $\frac{\Delta V}{\Delta x} \cdot \frac{1}{p}$ ist ebenfalls bei den Halogenen kein konstantes und damit der Gradient keine lineare Funktion des Druckes: zunächst wächst jener stärker mit steigendem Druck und darauf langsamer als dieser. Eine einfache empirische Formel für diese Beziehung konnte nicht ermittelt werden. Die Kurve für Brom verläuft nicht zwischen denjenigen von Chlor und Jod, sondern zunächst oberhalb

1) Vergl. J. J. Thomson und J. Stark l. c.

2) W. Matthies, l. c. p. 684.

derselben, um sie dann zu durchsetzen; bei den Quecksilberhaloidverbindungen verläuft die entsprechende Kurve für $HgBr_2$ ebenfalls oberhalb derjenigen von $HgCl^2$ und HgJ_2, ohne allerdings in dem betreffenden Druckintervall die letzteren zu schneiden.

Erwähnt sei an dieser Stelle, dass die Kurven, welche das Funkenpotential in den Halogenen Chlor und Brom als Funktion des Druckes darstellen, sich ebenfalls durchsetzen[1]).

§ 6.

Kalorimetrische Bestimmung des Gradienten im Joddampf.

Anläßlich einer Untersuchung über die zur Überführung des Banden — in das Linienspektrum nötige Wärmemenge beim Jod wurden auch Bestimmungen des Potentialgradienten in Kapillaren ausgeführt, deren Hauptergebnisse, soweit sie für die vorliegende Arbeit Interesse haben, mitgeteilt seien.

In Kapillaren ist die Glimmentladung bekanntlich diskontinuierlich und da sich unter diesen Umständen um die Sonden Kathodenerscheinungen ausbilden, versagt die Methode der Gradientenmessung mittels Sonden nnd Elektrometer. Nach eingehenden Versuchen und Messungen von G. Wiedemann, E. Wiedemann[2]) und G. C. Schmidt kann man in diesen Fällen das Potentialgefälle aus kalorimetrischen Messungen ermitteln. Nach Angaben der genannten Forscher sind allgemein die mittels Sonden und auf kalorimetrischen Wege ermittelten Gradienten innerhalb der Fehlergrenzen gleich[3]).

Durchfließt ein Strom von der mittleren Intensität i die von einem Kalorimeter auf der Strecke -l- umgebene Kapillare

1) F. Ritter, l. c.

2) Vgl. die entsprechenden Messungen von E. Wiedemann an H_2 Wied. Ann. 10, p. 202, 1880.

3) E. Wiedemann und G. C. Schmidt, Wied. Ann. 66, p. 322, 1898.

während der Zeit Z und ruft die zur Hauptsache in Wärme umgesetzte Energie eine Temperaturerhöhung im Kalorimeter von t^0 hervor, so berechnet sich der Wert des mittleren Gradienten aus nachfolgender Formel:

$$\frac{\Delta V}{\Delta x} = \frac{W \,.\, t}{1 \,.\, i \,.\, Z \;\; 0{,}24}$$

worin W der Gesamtwasserwert der erwärmten Teile ist.

Da wir eine diskontinuierliche Entladung betrachten, bei der i zeitlich nicht konstant ist — über die wahre Intinsität des Stromes bei jeder Entladung wissen wir nichts, da uns das Galvanometer nur Werte für $\int Edt$ angibt — und da ferner auf der Strecke l der Gradient nicht ganz konstant ist, jedenfalls durchaus nicht beim Jod, so kann die Messung nur Mittelwerte für $\frac{\Delta V}{\Delta x}$ ergeben.

Von einer näheren Beschreibung der Versuchsanordung möchte ich hier zunächst absehen, sodass ich mich auf die kurze Mitteilung der Hauptresultate beschränken kann. Die benutzten Kalorimeter aus Glas waren mit Paraffinöl von einer spezifischen Wärmekapazität von 0,43 gefüllt und hatten einen Wasserwert von ca. 10—12 g. cal.: zur Abhaltung von Luftströmungen waren dieselben von einem Schutzmantel umgeben. Die Temperaturen wurden mittels eines Thermoelementes bestimmt, mit dem man bis auf $^1/_{20}{}^0$ genau messen konnte. Daß allen Strahlungsverlusten auf das peinlichste Rechnung getragen wurde, bedarf wohl kaum der Erwähnung. Die Zeit wurde mit einem Chronometer bestimmt, das halbe Sekunden abzulesen gestattete: zur Stromstärkemessung diente ein mit besonders gut isolierter mit Kautschuckdraht bewickelter Spule versehenes Deprez-d'Arsonval-Galvanometer. In allen Fällen war die Anode des Entladungsrohres geerdet.

Die Tabellen VI bis VII geben die Messungsresultate für zwei Rohrweiten und für verschiedene Drucke wieder: T bedeutet die Zimmertemparatur.

Tabelle VI.

Rohrquerschnitt q = 0,00348 qcm.

T	p	i	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$
16,4	0,18	0,45 · 10^{-3}	58,6
18,1	0,21	0,46 ·	93,5
21,0	0,26	0,46 ·	100,0
25,0	0,40	0,45 ·	135,5
28,05	0,52	0,445 ·	192,0

Tabelle VII.

Rohrquerschnitt q = 0,00134 qcm.

T	p	i	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$
14,55	0,146	0,50 · 10^{-3}	93,9
21.25	0,26	0,47	155,7
22,5	0,30	0,465	165,0
25,55	0,42	0,47	183,0
30,0	0,60	0,47	223,2

Beim Vergleich dieser Zahlen mit den in den Tabellen IV bis V niedergelegten ergibt sich, daß der Potentialgradient mit abnehmender Rohrweite wächst. Diese Zunahme ist jedoch relativ minimal, wenn man die sehr erhebliche Querschnittsänderung berücksichtigt. Der Querschnitt der weiten Röhren betrug rund 10 qcm, derjenige der Kapillaren 0,0035 resp. 0,0013 qcm. Während sich dieser also etwa um das 2800 beziehungsweise 7000fache vermindert, nimmt der Gradient dagegen nur um das 4—5 bez. 6fache zu. Es bestätigt sich demnach auch für Jod, daß der Gradient zwar nicht ganz unabhängig vom Rohrquerschnitt ist, aber jedenfalls sehr wenig von diesem abhängt, ein Ergebnis, das vollständig mit den an Luft und Stickstoff gemachten Beobachtungen über-

einstimmt[1] [2] [3] [4]). Die Herrn E. Wiedemann und G. C. Schmidt haben unter anderen gefunden, daß in Stickstoff bei einer Änderung des Querschnittes um das 1800 fache der Gradient sich nur um das 2—3 fache ändert[5]); demnach ist die Abhängigkeit des Gradienten vom Querschnitt der Größenordnung nach im Stickstoff und Jod gleich.

In ganz engen Röhren scheint allerdings die erwähnte Abhängigkeit eine erheblich größere zu sein, wie ein Vergleich der Zahlen in den Tabellen VI und VII deutlich zeigt. Mit anderen Röhren angestellte Messungen lieferten im wesentlichen die gleichen Ergebnisse[6]).

§ 7.

Abhängigkeit des Gradienten von der Stromstärke.

Die Resultate der zur Ermittelung der Abhängigkeit des Potentialgradienten auf der ungeschichteten, positiven Säule von der Stromstärke angestellten Messungen sind in den folgenden Tabellen VIII—X niedergelegt und graphisch durch die Figuren 4—6 illustriert. Die mitgeteilten Zahlen sind mittlere Werte des zwischen den Sonden S_3 und S_5 bei auf- und absteigender Stromstärke gemessenen Potentialgradienten; in zwei Fällen, bei Chlor für $p = 3{,}36$ mm und bei Jod für $p = 2{,}56$ mm wurde ausnahmsweise der Gradient zwischen S_4 und S_5 ermittelt.

1) G. Wiedemann, Pogg. Ann. 158, p. 67, 1876.

2) Naccari nnd Bellati, Alti del. R. Ist. Vened. 14, p. 1, 1878.

3) E. Wiedemann, Wied. Ann. 10, p. 223, 1880.

4) A. Herz, Wied. Ann. 54, p. 254, 1895.

5) Vgl. E. Wiedemann und G. C. Schmidt, Wied. Ann. 66, p. 324, 1898.

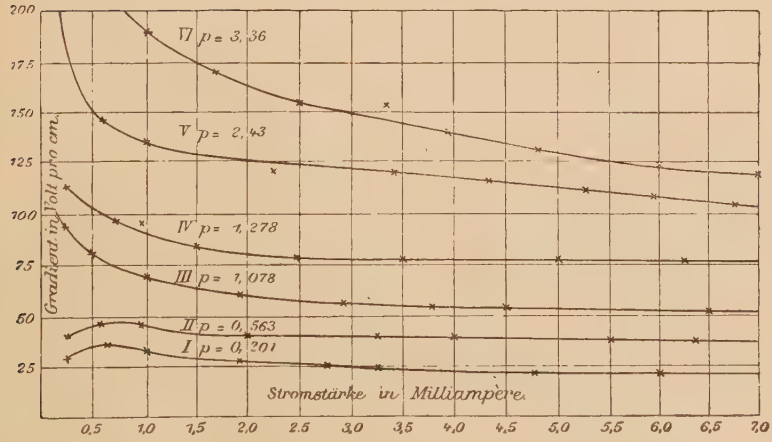
6) Erwähnen möchte ich an dieser Stelle, dass der Gradient bei der discontinuierlichen Entladung unter Annahme der Formel auf p. 24 ein wenig von der Entladungszahl abhängig ist, wie mehrere diesbezügliche Messungen ergeben haben.

a) Chlor.

Tabelle VIII.

p = 0,201		p = 0,563		p = 1,078		p = 1,278		p = 2,43		p = 3,36	
i	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$	i	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$	i	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$	i	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$	i	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$	i	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$
0,20	30,2	0,20	39,1	0,25	95,8	0,20	118,4	0,20	201,9	0,5	201,0
0,67	35,6	0,6	46,4	0,50	80,0	0,75	95,6	0,55	147,0	1,00	188,0
1,00	32,3	0,95	45,0	1,00	68,1	0,95	93,7	1,0	131,8	1,67	170,4
1,93	27,5	2,0	41,1	1,92	60,4	1,50	81,8	2,25	119,1	2,5	156,3
2,75	25,8	3,25	38,6	2,90	56,3	2,45	77,5	3,43	118,0	3,35	152,8
3,25	25,0	4,0	37,8	3,80	55,0	3,50	77,3	4,30	115,2	3,96	140,0
4,75	22,2	5,50	36,3	4,50	53,7	5,0	77,3	5,25	109,3	4,80	131,0
6,0	22,0	6,30	36,0	6,50	52,4	6,25	72,2	5,95	106,0	6,0	124,6
7,5	21,9	7,25	35,8	7,0	52,0	8,0	72,2	6,75	103,1	7,0	116,5
8,0	22,0	8,0	35,5	8,0	51,5	10,0	77,0	8,0	100,3	8,0	110,2

Fig. 4.

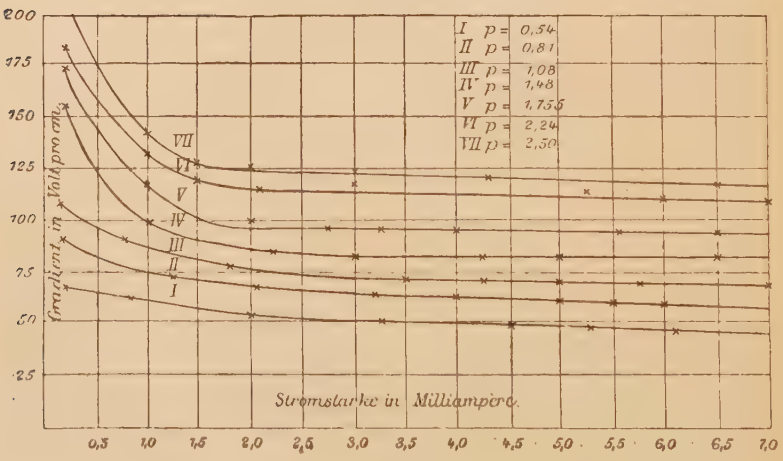


b) Brom.

Tabelle IX.

p = 0,54		p = 0,81		p = 1,08		p = 1,48		p = 1,755		p = 2,24		p = 2,50	
i	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$	i	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$	i	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$	i	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$	i	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$	i	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$	i	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$
0,25	66,6	0,25	91,2	0,25	111,6	0,25	153,6	0,25	171,9	0,25	183,6	0,25	219,0
0,80	63,0	1,25	72,6	0,75	87,6	1,0	97,2	1,0	109,8	1,00	129,6	1,00	136,0
2,0	53,4	2,05	67,2	1,85	76,2	2,25	92,4	2,0	101,0	1,55	120,0	1,50	132,8
3,25	50,1	3,25	63,9	3,5	73,0	3,0	84,6	2,75	97,5	2,10	115,4	2,00	129,7
4,5	47,6	4,0	60,6	4,25	71,5	4,3	83,8	3,25	95,6	3,0	118,5?	3,0	124,2
5,3	45,0	5,50	58,4	5,0	70,8	5,0	83,4	4,0	94,4	5,3	111,7	4,25	120.6
6,1	44,4	6,0	56,8	5,75	70,5	6,5	82,6	5,6	92,5	6,0	108,5	6,5	113,3
7,5	41,1	7,10	55,3	7,0	70,2	7,25	82,2	6,5	92,1	7,0	106,8	7,0	112,0
8,0	40,2	8,00	54,0	8,0	69,6	8,0	81,9	8,0	90,0	8,0	105,9	8,0	111,0

Fig. 5.

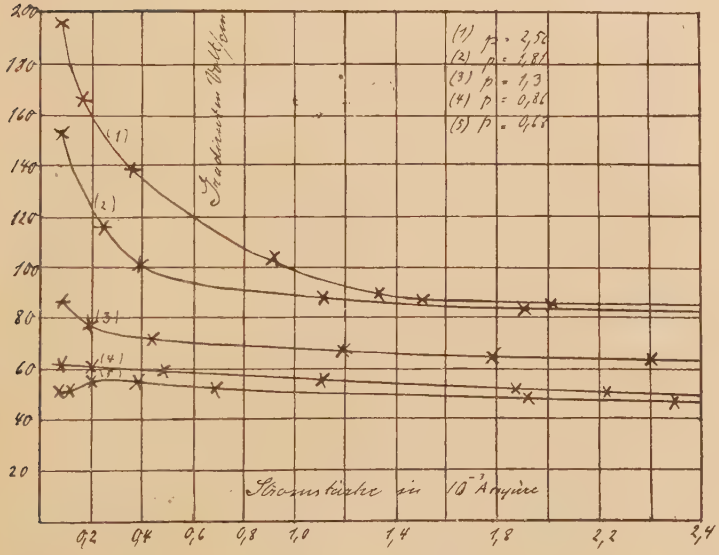


c) Jod.

Tabelle X.

t = 31,6 d = 0,68		t = 35,0 p = 0,86		t = 39,2 p = 1,3		t = 46,2 p = 1,81		t = 51,2 p = 2,56	
i	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$	i	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$	i	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$	i	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$	i	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$
0,075	51,0	0,083	62,3	0,083	86,7	0,092	152,8	0,83	196,9
0,092	50,0	0,217	61,1	0,192	77,3	0,25	115,4	0,166	167,2
0,217	54,5	0,482	59,8	0,45	72,8	0,39	101,0	0,36	138,6
0,385	54,0	1,11	54,5	1,2	66,5	1,12	88,5	0,93	104,7
0,682	51,7	1,87	51,6	1,78	65,0	1,51	88,0	1,34	90,2
1,93	48,0	2,23	50,7	2,4	63,5	1,91	83,8	2,05	84,7
2,50	47,2	2,80	50,0	2,8	62,1	—	—	2,80	84,1

Fig. 6.



Wie die Tabellen und Kurven zeigen, ist die Abhängigkeit des Gradienten von der Stromstärke eine komplizierte und für verschiedene Drucke durchaus verschiedene. Qualitativ verhalten sich die Halogene in dieser Beziehung also wie die Quecksilberhaloidverbindungen[1]). Der bei diesen bei tiefen Drucken stets beobachtete ansteigende Teil der Kurven zeigt sich deutlich auch bei Chlor und Jod; bei Brom konnte im allgemeinen bei tiefen Drucken und bei Stromstärken unter 0,10 Milliampère keine kontinuierliche Entladung mehr erhalten werden[2]). Zu erwarten ist aber, daß hier bei genügend niedrigen Drucken und kleinen Stromstärken ein Wachsen des Gradienten mit letzterem auch statt hat.

Nebenbei sei bemerkt, daß hierauf bezügliche Messungen im Natrium- und Kadmiumdampf genau die gleichen Ergebnisse geliefert haben[3]), und daß auch im Stickstoff jene Erscheinung mehrfach beobachtet worden ist[4])[5]). Daß die bei diesen, sowie beim Jod beobachtete Zunahme des Gradienten auf der ungeschichteten positiven Säule tatsächlich nur durch die Steigerung der Stromstärke und nicht etwa durch eine sekundär von dieser herrührenden Temperaturerhöhung und damit Dampfdichtezunahme bedingt ist, wurde in gleicher Weise wie bei den Quecksilberhaloidverbindungen durch zyklische Vertauschung der Stromstärke in allen Fällen geprüft! Das allen Kurven Gemeinschaftliche besteht darin, daß von einer gewissen Stromstärke an der Gradient stetig und zwar nahezu linear

1) Vergl. W. Matthies l. c.

2) Vergl. W. Hittorf, Wied. Anm. 20, p. 705, 1883.

3) Die Ergebniße dieser Messungen werden demnächst veröffentlicht werden.

4) Vergl. J. J. Thomson l. c. p. 457.

5) Vergl. J. Stark l. c. p. 164, Tabelle I.

abnimmt, so daß sich demnach, allerdings nur in kleinen Stromintervallen, natürlich mit genügender Annäherung die zuerst von A. Herz[1]) aufgestellte Formel anwenden läßt. Das allgemeine Gesetz für die Änderung der Gradienten auf der ungeschichteten positiven Säule müßte demnach auf Grund der sich jetzt auf zahlreiche Gase erstreckenden Messungen lauten:

Mit wachsender Stromstärke nimmt der Gradient auf der ungeschichteten positiven Säule zunächst zu und dann von einer bestimmten, vom Druck, vom Gas selbst und von den geometrischen Verhältnissen des Rohres abhängenden Stromstärke an, stetig ab, um schließlich konstant zu werden.

Bei größeren Stromstärken konnte kaum noch eine Änderung des Gradienten nachgewiesen werden; zu demselben Resultat ist A. Wehnelt anläßlich seiner Untersuchungen bei Anwendung von sehr starken Strömen an Stickstoff gelangt. Auch die Messungen im Quecksilberdampf von A. P. Wills[2]) haben ergeben, daß der Gradient sich asymptotisch mit wachsender Stromstärke einem Grenzwert nähert!

Messungen darüber, wie sich der Charakter der Kurven ändert, wenn der Gradient an verschiedenen Stellen der Strombahn oder unter sonst gleichen Bedingungen in verschieden weiten Röhren gemessen wird, wurden nicht angestellt; nach verschiedenen Versuchen scheint sich der Gradient in der Nähe der Anode sowie in engen Röhren stärker mit der Stromstärke zu ändern als an anderen Stellen resp. weiteren Röhren.

§. 8.
Normaler Kathodenfall.

Die folgenden Tabellen XI—XIII enthalten die Werte für verschiedene Drucke und Stromstärken des normalen

1) A. Herz, Wied. Ann. 54, p. 254, 1895.
2) A. P. Wills, Phys. Rev. 19, 2 p. 65, 1905.

Kathodenfalls[1]), d. h. der Potentialdifferenz zwischen der Kathode und dem Anfang des negativen Glimmlichts, solange die Kathode noch nicht ganz mit letzterem bedeckt ist und dasselbe sich noch ungehindert durch die Glaswände entwickeln kann. Die zur Potentialmessung benutzte Sonde mußte wegen der kleinen Ausdehnung des Faradayschen dunklen Raumes dicht vor der Kathode angebracht werden, da sonst wegen der hohen Gradienten — selbst vor der Kathode — eine erhebliche, fehlerhafte Erhöhung des vermeintlich für den normalen Kathodenfall gemessenen Wertes eintreten kann, wie zahlreiche diesbezügliche Messungen ergeben hatten. Ein störender, etwa auf Schirmwirkung beruhender Einfluß der Sonde konnte nicht beobachtet werden.

Aus den angeführten Tabellen geht hervor, daß der normale Kathodenfall fast unabhängig vom Druck und von der Stromstärke ist[2]), ein Ergebnis, das mit den Resultaten aller bisher angestellten Untersuchungen

a) Chlor.

Tabelle XI.

p	i	Vk	p	i	Vk	p	i	Vk
0,4	0,08	305,3	0,8	0,09	293,5	1,85	0,1	299,5
	0,12	305,7		0,15	293,7		0,15	299,8
	0,35	307,3		0,24	293,6		0,35	299,5
	0,40	310,0		0,43	293,0		0,55	301,3
0,65	0,08	293,4	1,4	0,10	295,2	3,5	0,1	301,9
	0,10	294,2		0,17	295,2		0,25	302,2
	0,25	293,0		0,32	297,3		0,50	304,5
	0,50	295,7		0,45	298,0		1,00	304,5

1) Vergl. E. Warburg, Wied. Ann. 31, p. 543, 1887. 40, p. 1, 1890. 45, p. 15, 1892.

2) Vergl. E. Warburg l. c.

b) Brom.

Tabelle XII.

p	i	V_k	p	i	V_k	p	i	V_k
0,5	0,07	332,1	0,92	0,10	325,9	2,3	0,10	330,1
	0,10	333,5		0,15	325,9		0,19	330,5
	0,19	334,2		0,22	329,4		0,27	333,4
	0,30	335,6		0,30	330,0		0,5	335,5
0,7	0,08	325,7	1,55	0,10	324,4	3,7	0,1	332,0
	0,10	326,2		0,17	323,1		0,2	232,0
	0,15	327,4		0,25	322,8		0,6	334,3
	0,25	329,3		0,40	325,3		0,95	335,0

c) Jod.

Tabelle XIII.

p	i	V_k	p	i	V_k	p	i	V_k
0,52	0,8	377,1	1,4	0,08	377,2	2,5	0,06	377,3
	0,10	377,2		0,10	377,4		0,10	377,5
	0,15	377,5		0,17	377,1		0,19	378,0
	0,23	379,2		0,25	377,3		0,30	380,2
0,81	0,8	377,2	1,9	0,05	377,7	3,8	0,06	375,1?
	0,12	377,2		0,09	377,5		0,08	378,2
	0,17	377,3		0,15	378,0		0,12	378,2
	0,25	377,9		—	—		0,20	379,0

über den Kathodenfall in den verschiedenen Gasen und Dämpfen übereinstimmt. Bei Chlor und Brom wichen die mittleren Werte des zu verschiedenen Zeiten und bei verschiedener Füllung erhaltenen normalen Kathodenfalles um mehrere Volt (bis zu 20) von einander ab, während bei Jod, bei dem ja allerdings auch die reinsten Versuchsbedingungen vorliegen, eine ganz außerordentlich gute

Übereinstimmung der Werte für verschiedene Röhren erhalten wurde. An einer der auf das sorgfältigste hergerichteten Entladungsröhren wurde nach ca. $3^1/_2$ Monaten wieder der gleiche Wert wie bei Beginn jener Zeit gemessen. Im elektrolytisch dargestellten Chlor war der normale Kathodenfall durchweg um einige Volt niedriger, als in dem aus $AuCl_3$ gewonnenen, was vielleicht darauf zurückzuführen sein dürfte, daß letzterer geringe Verunreinigungen enthielt [1]).

Als mittlere Werte aus allen Messungen einschließlich der zahlreichen nicht mitgeteilten, wurden für den normalen Kathodenfall erhalten: in Chlor 295 Volt, in Brom 335 Volt und in Jod 377 Volt.

Der Kathodenfall in Chlor ist demnach kleiner als in Luft, was mit dem Resultat von Herrn F. Ritter im gewissen Einklang zu stehen scheint. Für kleine Schlagweite ($\delta = 0{,}087$) und bei einem Druck $p = 10$ mm Hg wurde ein Funkenpotential V erhalten [2]):

in Chlor $V = 972$ Volt
in Luft $V = 1070$ Volt.

Bei höheren Drucken sind die Funkenpotentiale in Chlor dagegen höher als in Luft, was durch die sehr großen Gradienten in Chlor bedingt sein wird.

Trägt man den Kathodenfall in den Halogenen und ihren entsprechenden Quecksilberverbindungen als Funktion des Molekulargewichts auf, so ergibt sich das nicht uninteressante Resultat, daß die Kathodenfälle annähernd proportional dem Molekulargewicht wachsen; bekanntlich hat K. Mey eine ähnliche qualitative Beziehung zwischen Kathodenfall und Molekulargewicht des Elektrodenmaterials gefunden [3])[4]). Ferner zeigt sich,

1) Vergl. Bemerkung p. 9.
2) Vergl. F. Ritter. l. c.
3) K. Mey, Verhandl. d. Phys. Gesellschaft Nr. 3, p. 72, 1903. Ann. d. Phys. 11, p. 127, 1903.
4) Siehe W. Matthies Ann. d. Phys. 18, p. 491, 1905.

daß die beiden Kurven fast parallel verlaufen und die Differenz zwischen dem Kathodenfall der Verbindung und des entsprechenden Halogens nahezu konstant ist. Dies dürfte mit Sicherheit darauf hindeuten, daß die Kathodenfälle in den Quecksilberhaloidverbindungen eine analoge, additive Größe sind. Die von J. J. Thomson angegebene und für einige wenige Verbindungen zutreffende Konstitutionsformel[1]) läßt sich in den vorliegenden Fällen nicht anwenden.

§ 9.

Anodenfall.

Während die normalen Kathodenfälle in den Halogenen ihrer Größe nach nicht erheblich von denjenigen in den bisher untersuchten Gasen abweichen, sind die Anodenfälle ebenso wie in den Quecksilberhaloiddämpfen, relativ hoch und stark vom Druck und von der Stromstärke abhängig. Wie bei den letzteren konnte eine auch nur angenäherte Übereinstimmung der zu verschiedenen Zeiten, in verschiedenen Röhren gleicher Dimension und endlich bei erneuter Füllung gemessenen Anodenfälle unter sonst gleichen Bedingungen nicht erhalten werden; deshalb wurde von eingehenden Messungen in dieser Richtung abgesehen. Fast durchweg waren die Werte des Anodenfalles in den Halogenen größer als die entsprechenden in den Haloidverbindungen des Quecksilbers. In Cl_2 schwanken die Werte zwischen 132,2 und 351 Volt, in Br_2 zwischen 124 und 287 Volt und schließlich in J_2 zwischen 66,6 und 211 Volt.

Die naheliegende Annahme, daß jene Unregelmäßigkeiten von Verunreinigungen der Anode herrühren, konnte durch entsprechend angestellte Versuche nicht zur Genüge bestätigt werden; jedenfalls sind diese nicht die einzige Ursache.

1) J. J. Thomson l. c. p. 442, 1903.

Qualitativ glaube ich den Satz aussprechen zu dürfen, daß die Anodenfälle in den Halogenen sich umgekehrt wie die Kathodenfälle verhalten, d. h. daß dem Halogen mit größerem Kathodenfall ein kleinerer Anodenfall entspricht, oder daß letzterer bei zunehmendem Molekulargewicht abnimmt[1]).

§ 10.

Resultate.

Die Resultate vorliegender Arbeit können kurz in den folgenden Sätzen ausgesprochen werden:

1. In qualitativer wie quantitativer Hinsicht zeigt die Glimmentladung in den Halogenen große Ähnlichkeit mit derjenigen in den Haloidverbindungen des Quecksilbers und unterscheidet sich im wesentlichen nicht von derjenigen im Stickstoff.

2. Verglichen mit Stickstoff weisen die Halogene und Quecksilberhaloidverbindungen relativ hohe Potentialgradienten und Anodenfälle auf.

3. Als mittlere Werte des Potentialgradienten auf der ungeschichteten positiven Säule für verschiedene Drucke wurden nachfolgende Zahlen erhalten, die zur Vergleichung mit denjenigen der Haloidverbindungen und des Stickstoffs[2]) zusammengestellt sind.

---

1) In Bezug auf Anodenfall und Molekulargewicht des Elektrodenmaterials besteht eine analoge Beziehung. Goldstein, (Verhandl. d. Phys. Gesellschaft 11, p. 75, 1892) hat gefunden, daß der Anodenfall an dem Material kleiner ist, an dem der Kathodenfall größer ist und da nun nach K. Mey der Kathodenfall mit wachsendem Molekulargewicht des Elektrodenmaterials zunimmt, so muß der Anodenfall mit letzterem abnehmen.

2) Die Werte wurden aus den Tabellen von A. Herz interpoliert l. c.

Tabelle XIV.

i = 0,25. Rohrdurchmesser ca. 35 cm.

p	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$ auf der positiven Säule in						
	Cl_2	$HgCl_2$	Br_2	$HgBr_2$	J_2	HgJ_2	N_2
0,1	25	38	—	73	—	29	—
0,4	40	66	45	139	50	53	17
0,9	72	127	93	227	64	114	32
1,4	120	150	145	259,5	75	147	43
1,9	139	202	170	—	110	165	54
2,35	175	222	195	—	142	188	62
3,0	200	263	221	—	ca. 200	251	77

Das Ergebnis der Tabelle XIV stimmt qualitativ mit den Resultaten überein, welche die Untersuchungen des Minimalpotentiales, des Anfangspotentiales und des Funkenpotentiales in homogenen Feldern an den Halogenen ergeben haben; diese sind bekanntlich auch erheblich höher als in Stickstoff.

4. Potentialgradienten und Kathodenfälle sind im Halogen in jedem Falle niedriger als in ihrer entsprechenden Quecksilberverbindung; bei den Anodenfällen liegen die Verhältnisse umgekehrt.

In den untersuchten Druckintervallen hat Jod die kleinsten, Brom durchweg die höchsten Gradienten.

5. Auf der positiven, ungeschichteten Säule ist der Gradient nicht konstant, sondern wächst im allgemeinen beträchtlich von der Kathode zur Anode.

6. Mit steigendem Druck wachsen die Gradienten zuerst schneller, dann langsamer als dieser.

7. Die Abhängigkeit des Gradienten von der Stromstärke ist für kleine Werte der letzteren und bei tiefen Drucken komplizierter Art.

Zuerst wächst der Gradient mit der Strömstärke; darauf von einer bestimmten, vom Druck, vom Gas selbst und von den geometrischen Verhältnissen des Entladungsrohres abhängenden Stromstärke an nimmt der Gradient auf der ungeschichteten positiven Säule in allen Fällen stetig ab, um sich asymptotisch einem Grenzwert bei genügend großer Stromintensität zu nähern; in kleinen Stromintervallen und bei nicht zu kleinen Werten der Intensität kann die Abhängigkeit als linear betrachtet werden, so daß sich mit genügender Annäherung die Formel von A. Herz anwenden läßt.

8. Mit abnehmendem Rohrquerschnitt wächst der Gradient im Joddampf, doch ist die Änderung eine relativ kleine.

9. Die normalen Kathodenfälle wachsen nahezu proportional mit dem Molekulargewicht des Halogens und betragen im Cl_2 295, in Br_2 335 und in J_2 377 Volt im Mittel.

Tabelle XV gibt eine Zusammenstellung der bisher in verschiedenen Gasen und Dämpfen gemessenen normalen Kathodenfälle gegen Platin.

Tabelle XV.

	Normaler Kathodenfall gegen Platin in:															
Gas oder Dampf	Luft	H_2	N_2	Hg-D.	O_2	NH_3	H_2O	Helium	Argon	Cl_2	Br_2	J_2	Hg Cl_2	Hg Br_2	Hg J_2
Kathodenfall in Volt	340—350	300	230	340	369	582	469	226	167	295	335	377	365	395	432
Beobachter	Warburg				Capstich			Strutt		Matthies					

10. Die Differenz zwischen den normalen Kathodenfällen im Halogen und in der entsprechenden Quecksilberverbindung ist nahezu in den drei Fällen gleich.

11. Die Anodenfälle nehmen mit wachsendem Molekulargewicht des Halogens durchweg ab.

Nach Abschluß der vorliegenden Arbeit ist von Herrn G. Bode eine kurze Mitteilung in der Physikalischen Zeitschrift[1]) über Messungen des Kathodenfalles und des Potentialgradienten in Sauerstoff und in den Halogenen Chlor, Brom, Jod erschienen; soweit aus den gemachten Angaben zu ersehen ist, scheint jene Arbeit zu qualitativ und quantitativ ähnlichen Resultaten geführt zu haben wie die von mir mitgeteilten.

1) G. Bode, Physik. Zeitschrift 19, p. 618, 1905.

Lebenslauf.

Ich, Hermann Wilhelm Theodor Matthies — evangelisch-lutherischer Konfession — preußischer Staatsangehörigkeit — wurde am 27. Oktober 1881 zu Altona in Holstein als Sohn des daselbst ansässigen — seit 1899 verstorbenen — Kaufmannes J. W. Matthies und seiner Ehefrau Dorette geb. Karll geboren. Ostern 1900 trat ich in die Obersekunda der Oberrealschule vor dem Holstentore zu Hamburg ein. Nach bestandener Reifeprüfung, Ostern 1903, verließ ich dieselbe, um mich auf der Universität Erlangen dem Studium der Physik und Mathematik zuzuwenden. Hierselbst bestand ich am 8. Januar 1906 das Doktorexamen.

Während meines Universitätsstudiums waren meine Lehrer die Herren Professoren: Bulle, O. Fischer, Gordan, Hensel, Lenk, Nöther, G. C. Schmidt, Wehnelt, Wiedemann.

Es ist mir angenehme Pflicht und aufrichtiges Bedürfnis zugleich, allen meinen Lehrern an dieser Stelle meinen Dank abzustatten.

Vor allem danke ich Herrn Professor Wiedemann, der mir unter anderem auch die Anregung zu dieser Arbeit gegeben hat.

Ebenso möchte ich Herrn Professor G. C. Schmidt jetzt in Königsberg, sowie Herrn Professor Wehnelt und Herrn Privatdozenten Dr. Reiger für manche nützlichen Vorschläge und die mir von ihrer Seite zuteil gewordene freundliche Unterstützung meinen besten Dank ausdrücken.